ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 SEPTEMBRE 1935.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BOUVIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Hantaro Nagaoka**, professeur de l'Université de Tokio, qui assiste à la séance.

Notice nécrologique sur M. Léon Fredericq, par M. **Charles Richet**.

Nous avons le regret d'apprendre la mort d'un des plus éminents physiologistes de notre époque, Léon Fredericq, professeur émérite à l'Université de Liége (1851-1935).

Ses premiers travaux datent de 1877, et, depuis cette lointaine époque, il n'a cessé d'apporter à la science qu'il professe avec éclat des faits nouveaux, importants, devenus rapidement classiques.

En physiologie comparée il a analysé un phénomène curieux qu'il a appelé l'*autotomie*, c'est-à-dire l'amputation naturelle que se font pour se libérer (quand leurs pattes sont retenues) les crabes et autres crustacés, les Ophiures aussi font l'amputation de leurs tentacules.

En chimie physiologique, il a étudié avec détail la matière colorante bleue du sang des crustacés et des céphalopodes. Il a montré que cette substance, qu'il a appelée *hémocyanine*, contient du cuivre dans sa molécule comme l'hémoglobine contient du fer.

Pour la physiologie des mammifères, ses travaux sur la respiration et la circulation sont de souveraine importance.

Il a d'abord montré comment la respiration modifie la pression artérielle. Il a déterminé une des causes de l'apnée produite, non pas comme on le croyait, par une suroxygénation du sang, mais par l'excitation des pneu-

mogastriques, car avec des gaz inertes insufflés dans le poumon on peut amener l'apnée.

Il a fait une belle expérience (circulation céphalique croisée) qui prouve le rôle du sang veineux dans l'automatisme du bulbe respiratoire.

Ses recherches sur la coagulation du sang et la régulation thermique sont classiques.

Il a fait de nombreux élèves, et les travaux de son laboratoire constituent un recueil d'excellents mémoires de physiologie (6 volumes de 1885 à 1891).

Il a été le directeur d'un des meilleurs journaux de physiologie : *Archives internationales de physiologie*, une des rares publications françaises de physiologie publiée hors de France (1900 à 1935).

Son œuvre est donc considérable.

Nous adressons à sa famille et en particulier à son fils Henri, qui continue dignement comme professeur de physiologie à Liége les traditions paternelles, l'hommage de notre admiration, non seulement pour le grand savant mais encore pour l'aimable et laborieux ami dont le nom restera dans les annales de notre belle science.

M. **Vito Volterra** fait hommage d'un Ouvrage qu'il vient de publier en collaboration avec M. Umberto d'Ancona : *Les Associations biologiques au point de vue mathématique*.

NOMINATIONS.

MM. **Maxime Laubeuf** et **Gaston Fayet** sont désignés pour représenter l'Académie au *Congrès international* que convoque, à Monaco, du 31 octobre au 2 novembre 1935, l'Académie méditerranéenne.

CORRESPONDANCE.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les sommes de M. H. Weyl.*
Note (1) de M. I. **Vinogradov**, transmise par M. Hadamard.

En appliquant la méthode générale développée en mes derniers travaux, j'ai trouvé des évaluations toutes nouvelles des sommes de M. H. Weyl.

(1) Séance du 9 septembre 1935.

J'ai développé ces résultats dans un Mémoire (en russe) sous presse en ce moment.

Mais, plus tard, j'ai trouvé des évaluations encore plus précises. Je les donne dans le présent travail.

Soient n un entier constant $\geqq 20$; $\nu = 1/n$; Q et P entiers; $c_0, c_1, \ldots$ des entiers positifs, qui ne dépendent que de n. En ce cas, les théorèmes qui suivent ont lieu :

THÉORÈME 1. — *Soient* $a_0, \ldots, a_n$ *réels*

$$0 < P < c_0 P_1; \qquad f(x) = a_0 x^n + \ldots + a_n;$$

$$a_0 = \frac{a}{q} + \theta q^{-2+\nu^2}; \qquad (a, q) = 1; \qquad q > 0; \qquad |\theta| \leqq 1.$$

En ce cas, nous avons

$$\sum_{x=Q+1}^{Q+P} e^{2\pi i f(x)} < c_1 P_1 q^{-\rho},$$

où

$$\rho = \frac{\nu^6}{24(\log n + 1)^2}, \qquad \text{si } P_1 = q^{2\nu - 2\nu^2 + \nu^3},$$

$$\rho = \frac{\nu^7}{81(\log n + 1)^2}, \qquad \text{si } P_1 = q^{\frac{2}{2n-1}}.$$

THÉORÈME 2. — *Soient*

$$A > c_1; \qquad P > c_2 A^{2\nu}$$

et supposons que la fonction réelle $f(x)$ *satisfait, dans l'intervalle* $Q \leqq x \leqq Q + P$, *aux conditions suivantes :*

$$\frac{c^3}{A} \leqq f^{(n)}(x) \leqq \frac{c_4}{A}; \qquad |f^{(n+1)}(x)| \leqq \frac{c_5}{A^2}.$$

En ce cas, nous avons

$$\sum_{x=Q+1}^{Q+P} e^{2\pi i f(x)} < c_6 P A^{-\rho}; \qquad \rho = \frac{\nu^6}{24(\log n + 1)^2}$$

THÉORÈME 3. — *Soient* $0 \leqq \sigma \leqq 1$; $a_1, \ldots, a_r$ *des nombres réels*

$$f(x) = a_0 x^n + \ldots + a_n, \qquad P > c_1 q^{-\rho}, \qquad o = \frac{\nu^6}{25(\log n + 1)^2}.$$

En introduisant le symbole $\{z\}$ *pour la partie fractionnaire du nombre* z,

on peut donner au nombre T *des fractions*

$$\{f(x)\}; \qquad x = Q+1, \ldots, Q+H$$

satisfaisant à la condition

$$0 \leqq \{f(x)\} \leqq \sigma$$

la forme

$$T = \frac{\sigma}{2} P + \theta_1 c_8 P q^{-\rho}; \qquad |\theta'| \leqq 1.$$

THÉORÈME 4. — *Si les conditions du théorème* 2 *sont remplies, les* σ, $\{z\}$, ρ *ayant la même signification que dans le théorème* 3, *nous donnons pour le nombre* T *des fractions*

$$\{f(x)\}; \qquad x = Q+1, \ldots, Q+P,$$

satisfaisant aux conditions

$$0 \leqq \{f(x)\} \leqq \sigma,$$

la forme

$$T = \frac{\sigma}{2} P + \theta_9 c_9 P A^{-\rho}; \quad |\theta_2| \leqq 1.$$

THÉORÈME 5. — *L'expression asymptotique, donnée par MM. Hardy et Littlewood pour le nombre des représentations d'un entier* N *sous la forme*

$$N = x_1^n + \ldots + n_r^n$$

a lieu pour tous les $r > 163(\log n + 1)^2$.

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur l'intoxication d'un milieu par les produits cataboliques d'une population.* Note [1] de M. **VLADIMIR KOSTITZIN**, transmise par M. Vito Volterra.

1. Dans un Ouvrage récent [2] M. V. Volterra réduit le problème de l'intoxication d'un milieu par les produits cataboliques d'une population à l'équation intégro-différentielle

$$(1) \qquad \frac{dN(t)}{dt} = N(t)\left[\varepsilon - hN(t) - \int_0^t N(\tau) f(t-\tau)\, d\tau\right],$$

[1] Séance du 9 septembre 1935.

[2] V. VOLTERRA et U. D'ANCONA, *Les Associations biologiques au point de vue mathématique*, Paris, 1935.

où N désigne le nombre d'individus, ε le coefficient brut d'accroissement de la population, $hN(t)$, le terme correctif de la concurrence intérieure, et le terme intégral représente l'effet de l'accumulation des produits cataboliques. M. V. Volterra donne une solution approchée de l'équation

$$\frac{dN(t)}{dt} = N(t)\left[\varepsilon - hN(t) - c\int_0^t N(\tau)\,d\tau\right] \tag{2}$$

correspondant au cas de $f(t-\tau)$ constant. Dans cette Note je veux indiquer la solution exacte de l'équation (2). Posons

$$n(t) = \int_0^t N(\tau)\,d\tau. \tag{3}$$

L'équation (2) devient

$$n'' = \varepsilon n' - hn'^2 - cnn' \tag{4}$$

ou bien

$$\frac{d}{dt}[e^{hn}n'] = \frac{d}{dt}\left[e^{hn}\left(\frac{\varepsilon}{h} + \frac{c}{h^2} - \frac{c}{h}n\right)\right].$$

Il en résulte immédiatement

$$N_0 - \frac{\varepsilon}{h} - \frac{c}{h^2} = e^{hn}\left[n' + \frac{c}{h}n - \frac{\varepsilon}{h} - \frac{c}{h^2}\right]. \tag{5}$$

On en tire ensuite

$$n' = \left(N_0 - \frac{\varepsilon}{h} - \frac{c}{h^2}\right)e^{-hn} + \frac{\varepsilon}{h} + \frac{c}{h^2} - \frac{c}{h}n, \tag{6}$$

$$t = h^2\int_0^n \frac{ds}{(N_0h^2 - \varepsilon h - c)e^{-hs} + \varepsilon h + c - chs}. \tag{7}$$

L'inversion de cette intégrale donne

$$n = \Phi(t), \qquad N = \frac{dn}{dt} = \Phi'(t). \tag{8}$$

2. La partie droite de l'expression (6) doit être positive. Or, elle s'annule pour une certaine valeur finie de n que nous appellerons n_∞. Cette valeur est atteinte pour $t = \infty$, ce qui signifie que N tend vers o pour $t \to \infty$. D'autre part, en supposant $N_0 < \varepsilon/h$, on trouve que N croît pour des valeurs suffisamment petites de t. Il existe donc une valeur maximale de N que nous appellerons N_m et qui est atteinte au moment t_m. On peut montrer sans

peine que

(9) $$N_m = \frac{1}{h}\left(\varepsilon - \frac{c}{h}\log\frac{c + \varepsilon h - N_0 h^2}{c}\right),$$

(10) $$n_m = \frac{1}{h}\log\frac{c + \varepsilon h - N_0 h^2}{c}.$$

En remplaçant n par cette valeur dans l'équation (7) on obtient t_m. De cette façon le problème se trouve entièrement résolu et l'allure de la fonction $N(t)$ est suffisamment indiquée.

HYDRAULIQUE. — *Remarques sur les perturbations entretenues en résonance à l'extrémité aval d'une conduite forcée.* Note [1] de M. **Léopold Escande**, transmise par M. Henri Villat.

Les travaux de M. Camichel [2] sur les phénomènes de résonance dans les conduites forcées ont montré, en même temps que leur importance et leur ampleur, leur tendance à apparaître facilement par l'auto-entretien de certaines perturbations (clapet automatique, moteur hydraulique synchrone, etc.).

Dans cette Note nous supposons qu'à l'extrémité aval d'une conduite à caractéristique unique, un appareil sur la nature duquel nous ne ferons aucune hypothèse produit une perturbation rythmique et connue, de période égale à celle de la conduite; nous allons montrer que, dans ces conditions, cette perturbation à l'extrémité aval ne comporte que des harmoniques impairs de la pression et des harmoniques pairs de la vitesse; nous chercherons ensuite l'expression de la pression et de la vitesse en un point quelconque de la conduite.

Soient Y la pression et V la vitesse instantanées à l'extrémité aval, représentées par deux séries de Fourier quelconques, mais connues par hypothèse :

$$Y = Y_0 + \sum Y_n \sin\left(n\frac{2\pi t}{T} - \varphi_n\right)$$

et

$$V = V_0 + \sum V_n \sin\left(n\frac{2\pi t}{T} - \psi_n\right) \quad \text{avec} \quad T = \frac{4L}{a},$$

---

(1) Séance du 2 septembre 1935.

(2) *La Lumière électrique*, 34, 1916, p. 241 et 265; 35, 1916, p. 1.

dans lesquelles Y_0, V_0 correspondent aux conditions initiales ; Y_n, V_n représentent une harmonique quelconque, T désignant la période de la conduite, L sa longueur et a la vitesse de propagation des ondes.

Y_k et V_k représentant la valeur de Y et V à un instant quelconque t_k, et Y_{k-1} et V_{k-1} représentant les valeurs de ces mêmes quantités à l'instant t_{k-1} antérieur de T/2 à t_k, les équations d'Alliévi permettent d'écrire l'identité

$$Y_k - Y_0 \equiv -(Y_{k-1} - Y_0) + \frac{a}{g}(V_{k-1} - V_k),$$

ou, compte tenu des valeurs ci-dessus de Y et V, après des transformations simples,

$$0 \equiv \sum Y_n \cos\frac{n\pi}{2} \sin\left(n\frac{2\pi t}{T} - \varphi_n - n\frac{\pi}{2}\right) + \frac{aV_n}{g} \sin n\frac{\pi}{2} \cos\left(n\frac{2\pi t}{T} - \psi_n - n\frac{\pi}{2}\right),$$

ce qui impose les conditions simultanées

$$Y_n \cos\frac{n\pi}{2} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{aV_n}{g} \sin\frac{n\pi}{2} = 0,$$

soient $V_n = 0$ pour n impair et $Y_n = 0$ pour n pair.

La pression à l'extrémité aval ne comporte donc nécessairement que des harmoniques impairs, la vitesse au même point n'admet que des harmoniques pairs, et l'on doit donc écrire

$$\begin{aligned} Y &= Y_0 + Y_1 \sin\left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi_1\right) + Y_3 \sin\left(3\frac{2\pi t}{T} - \varphi_3\right) + \ldots \\ &= Y_0 + F(t) - F\left(t - \frac{T}{2}\right), \\ V &= V_0 + V_2 \sin\left(2\frac{2\pi t}{T} - \psi_2\right) + V_4 \sin\left(4\frac{2\pi t}{T} - \psi_4\right) + \ldots \\ &= V_0 - \frac{g}{a}\left[F(t) + F\left(t - \frac{T}{2}\right)\right], \end{aligned}$$

d'après les équations d'Alliévi valables à l'extrémité aval de la conduite. On en déduit immédiatement l'expression de $F(t)$

$$\begin{aligned} 2F(t) \equiv {} & Y_1 \sin\left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi_1\right) - \frac{aV_2}{g} \sin\left(2\frac{2\pi t}{T} - \psi_2\right) \\ & + Y_3 \sin\left(3\frac{2\pi t}{T} - \varphi_3\right) - \frac{aV_4}{g} \sin\left(4\frac{2\pi t}{T} - \psi_4\right) + \ldots . \end{aligned}$$

Dès lors pour avoir l'expression de la surpression ξ et de la vitesse v en

un point quelconque, d'abscisse x, comptée à partir de l'extrémité aval, il suffit de porter cette valeur de $F(t)$ dans les formules d'Alliévi

$$\xi = F\left(t - \frac{x}{a}\right) - F\left(t - \frac{2L - x}{a}\right),$$

$$v = V_0 - \frac{g}{a}\left[F\left(t - \frac{x}{a}\right) + F\left(t - \frac{2L - x}{a}\right)\right].$$

On obtient, après des transformations simples, les formules générales suivantes :

$$\xi = Y_1 \cos \frac{\pi x}{2L} \sin\left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi_1\right) + \frac{aV_2}{g} \sin 2\frac{\pi x}{2L} \cos\left(2\frac{2\pi t}{T} - \psi_2\right)$$
$$+ Y_3 \cos 3\frac{\pi x}{2L} \sin\left(3\frac{2\pi t}{T} - \varphi_3\right) + \frac{aV_4}{g} \sin 4\frac{\pi x}{2L} \cos\left(4\frac{2\pi t}{T} - \psi_4\right) + \ldots,$$

$$v = V_0 + \frac{gY_1}{a} \sin \frac{\pi x}{2L} \cos\left(\frac{2\pi t}{T} - \varphi_1\right) + V_2 \cos 2\frac{\pi x}{2L} \sin\left(2\frac{2\pi t}{T} - \psi_2\right)$$
$$+ \frac{gY_3}{a} \sin 3\frac{\pi x}{2L} \cos\left(3\frac{2\pi t}{T} - \varphi_3\right) + V_4 \cos 4\frac{\pi x}{2L} \sin\left(4\frac{2\pi t}{T} - \psi_4\right) + \ldots.$$

Ces expressions renferment, en particulier, les formules établies par M. Camichel pour la répartition sinusoïdale, suivant une méthode dont s'inspirent les calculs ci-dessus.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Mesure des flux dans les bobines à noyau de fer et réalisation d'un henrymètre à lecture directe pour une self-induction quelconque.* Note [1] de MM. **Maurice Robert** et **Jules Foglia**, présentée par M. Paul Janet.

Lorsqu'une self-induction comporte un noyau de fer (la perméabilité variant avec l'état de saturation du noyau), la valeur du coefficient de self-induction L est fonction de l'intensité I, qui traverse la bobine et devra être déterminée pour chaque valeur de I. Nous prendrons comme définition de L, dans le cas du courant alternatif, le rapport Φ_m/I_m du flux maximum au courant maximum.

Dans l'égalité générale

(1) $$u = Ri + \frac{d\Phi}{dt},$$

---

[1] Séance du 16 juillet 1935.

supposons d'abord R négligeable, il reste

$$u = \frac{d\Phi}{dt}. \quad (2)$$

En intégrant pendant une demi-période nous trouvons

$$U_{moy} = \frac{4\Phi_m}{T}, \qquad \Phi_m = \frac{U_{moy}}{4f},$$

f étant la fréquence.

La mesure du flux maximum revient à celle de U_{moy}. Ce procédé peut avoir de l'intérêt pour la détermination de l'induction dans une bobine à noyau de fer (méthode d'Epstein) dans le cas d'une tension non sinusoïdale.

Il permet également de mesurer L pour une valeur de I_m.

I_m sera déterminé à l'aide d'un ampèremètre de crête construit selon le principe du voltmètre de crête décrit par l'un de nous (¹). Le voltmètre de tension moyenne pourra être soit un appareil décrit dans la même note, soit un appareil à lampe. Un voltmètre oxymétal peut être également employé. Dans ces appareils le couple est proportionnel à la valeur moyenne de la tension : ils sont gradués en valeurs efficaces dans l'hypothèse d'une tension sinusoïdale. Ils peuvent donc servir à la mesure de la tension moyenne à condition de multiplier leurs indications par le facteur $\pi/2\sqrt{2}$ et cela quelle que soit la forme de la tension.

Dans le cas où la résistance de la self-induction n'est plus négligeable, l'égalité (1) s'écrira

$$u - Ri = \frac{d\Phi}{dt}.$$

On reviendra au cas précédent en retranchant de la tension aux bornes de la bobine une différence de potentiel *égale à chaque instant à* Ri, à l'aide du dispositif représenté sur la figure.

La self-induction est placée en série avec le rhéostat de réglage Rh et une résistance fixe r, aux bornes de laquelle est monté un transformateur élévateur T à faible consommation.

Le rapport de transformation de T et la résistance r étant convenablement choisis, la tension aux bornes du secondaire sera à chaque instant

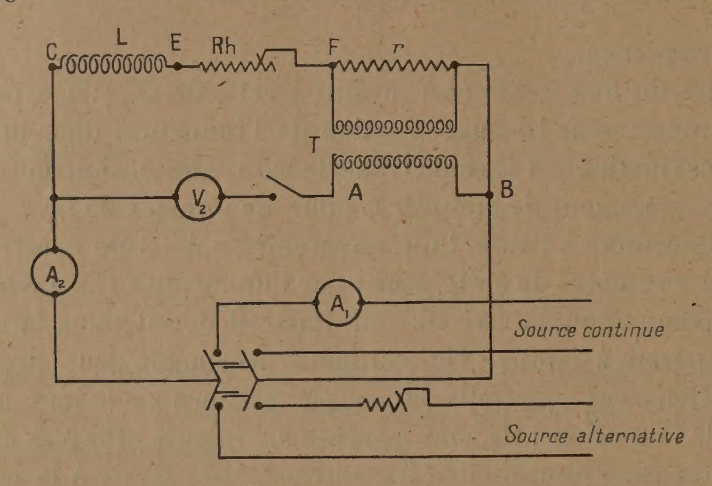
(¹) *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1539.

égale à la chute de tension ohmique dans l'ensemble du circuit C. E. F. B.

La différence de potentiel moyenne entre les bornes A et C sera donc égale à

$$\frac{4\Phi m}{T}.$$

Pour mesurer une self-induction, il suffira de la connecter aux bornes C et E, de régler le rhéostat Rh de façon à ramener la résistance totale du



circuit C. E. F. B. à la valeur pour laquelle r et T ont été déterminés. On pourra s'en assurer par une mesure de résistance en courant continu, ou par simple examen de l'ampèremètre A_1.

On fera alors passer un courant alternatif dont la valeur de crête, mesurée par l'ampèremètre A_2 aura la valeur désirée. $U_{moy.}$ étant la tension indiquée par le voltmètre V_2

$$L = \frac{U_{moy.}}{4 f I_m}.$$

Le dispositif pourra même être à lecture directe :

a. dans le cas de self à air en ramenant toujours A_2 à la même valeur et le voltmètre V_2 étant gradué directement en henrys;

b. dans le cas général d'une self quelconque (air ou fer). Les deux appareils A_2 et V_2 seront réunis en un seul, pourvu de deux aiguilles, le croisement des deux donnant la valeur de la self-induction cherchée pour chaque valeur de l'intensité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'oxydabilité du nickel.* Note [1] de M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Georges Urbain.

I. La cinétique de l'oxydation du nickel donne lieu à certaines divergences entre les mesures de Pilling et Bedworth [2] et celles d'Utida et de Saito [3].

a. A surface et température constantes, la proportionnalité du temps au carré de l'absorption, admise par les premiers auteurs, n'est pas vérifiée par les seconds.

b. Pas plus que l'équation d'Arrhenius, dont Dunn [4] suggère la validité, et qui, vers 800°, s'écarte un peu, d'ailleurs, de la formule d'interpolation qui satisfait Pilling et Bedworth.

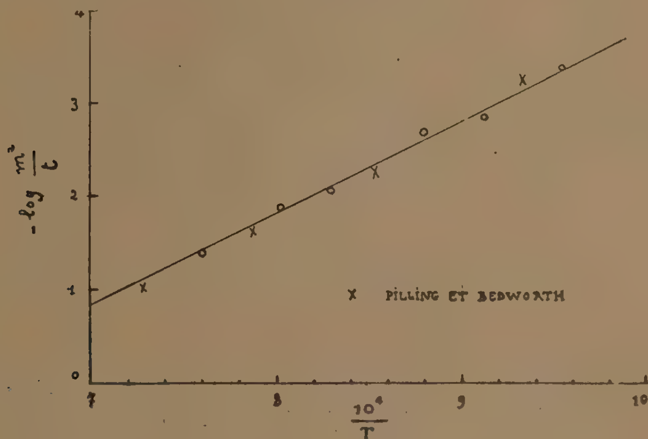


Fig. 1. — Oxydation de lames de nickel de $0^{mm},1$ d'épaisseur.

J'ai donc repris cette étude, en joignant les examens micrographique et roentgenographique à des techniques précédemment décrites [5].

II. Le *seuil* d'altération du nickel pur dans l'oxygène se situe vers 550°. Il dépend peu de la surface initiale (lames, fils ou poudres), mais s'abaisse en présence de vapeur d'eau ou d'éléments étrangers (425° pour un nickel à 98,7 pour 100). Il remonte, par contre, à 680°, si l'on ne chauffe préalablement dans le vide : l'hydrogène ainsi dégagé réduit vraisemblablement la pellicule passive.

Au-dessus de 950°, le métal divisé (fil de $0^{mm},05$ de diamètre ou poudre fine) se

---

(1) Séance du 16 septembre 1935.

(2) *Journ. of Inst. Met.*, 29, 1923, p. 529.

(3) *Sc. Rep. of Tohoku Imp. Un.*, (1), 13, 1925, p. 391.

(4) *Proc. Roy. Soc.*, 3, (A), 1926, p. 203.

(5) *Journ. de Ch. Ph.*, 26, 1929, p. 152.

saturé en une dizaine d'heures. Le produit, toujours plus riche que l'oxyde normal, s'exprime en moyenne par $NiO^{1,04}$. Sa couche externe, noire, cristallise en grains plus gros. L'excès d'oxygène, qui s'élimine facilement dans le vide, semble dissous, car par transmission ou par réflexion, le spectre de rayon X reproduit celui de NiO.

III. La figure 1 résume l'oxydation de lames de $0^{mm},1$ d'épaisseur, sous la pression de 760^{mm} d'oxygène, et à diverses températures. A des durées que l'on avait pas encore étudiées jusqu'ici, la loi de Pilling et Bedworth reste

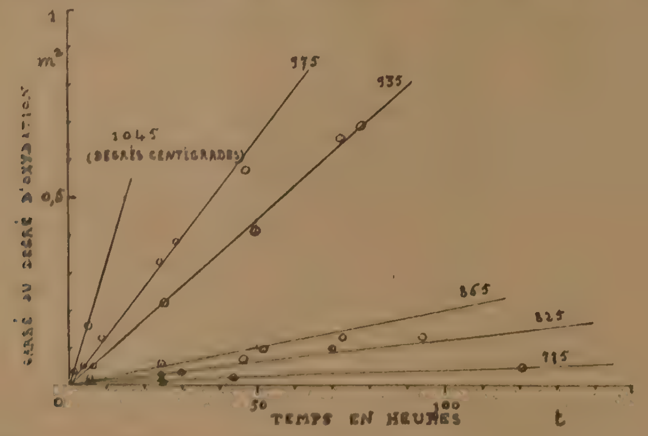


Fig. 2. — Variation de la vitesse d'oxydation avec la température.

donc applicable. L'accord avec ces auteurs est même sensiblement quantitatif.

La figure 2 justifie, d'autre part, la formule d'Arrhenius. En résumé, à la température absolue T, le nombre de grammes d'oxygène fixés par centimètre carré est donné, au bout de t heures, par l'expression

$$n = 11,46^{-\frac{11210}{T}}\sqrt{t}.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *La solubilité mutuelle de l'eau lourde et des liquides organiques.* Note (1) de MM. **Jean Timmermans** et **Gustave Poppe**, présentée par M. G. Urbain.

Pour réaliser ces expériences, nous disposions du même échantillon d'eau lourde à 100 pour 100 qui nous a déjà servi antérieurement (2), ainsi que de 10^g d'un produit à 99,2 pour 100 mis à notre disposition par la *Norsk Hydro-Elektrisk Kvoelstofaktieselskab* d'Oslo. Les autres substances étudiées

(1) Séance du 16 septembre 1935.
(2) Voir *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1661.

étaient d'une grande pureté et présentaient les constantes indiquées par le Bureau international des Étalons physicochimiques.

Les expériences ont été exécutées par observation de la température de trouble, en opérant en tube scellé sous la pression de vapeur saturée, ou en tube de Cailletet pour les expériences concernant la variation de la température critique de dissolution, en l'absence de vapeur, sous des pressions élevées. Le remplissage des appareils était exécuté à l'abri de l'humidité en distillant dans le tube laboratoire le mélange obtenu en faisant exploser dans un petit ballon, où l'on avait fait le vide au préalable, deux ampoules en verre mince contenant des poids connus d'eau lourde et du second composant.

La seule publication qui touche aux problèmes que nous envisageons est celle de Norris F. Hall, Harold R. Wentzel et Theodore Smith [1] : ces auteurs ont observé, d'une part que la température critique de dissolution *inférieure* du système nicotine + eau s'abaissait de 0,72° quand l'eau contenait 10,6 pour 100 de D^2O (oxyde de deuterium); et d'autre part que la température critique de dissolution *supérieure* du système phénol + eau s'élevait proportionnellement à la concentration de D^2O; dans leurs expériences l'élévation maximum observée était de 5°,58 pour une eau contenant 47,2 pour 100 de D^2O.

Comme dans nos précédentes recherches, les observations ont été répétées parallèlement d'une part avec l'eau ordinaire, d'autre part avec l'eau lourde.

T. C. D. supérieure. Système eau + phénol. — Avec l'eau ordinaire une solution à 35,2 pour 100 de phénol possède une T. C. D. de 66°,45; la variation de la T. C. D. en fonction de la pression, étudiée en tube de Cailletet, est de + 0°,004 par kilogramme d'après N. F. van der Lee [2]. Avec l'eau lourde, une solution à 35,0 pour 100 de phénol possède une T. C. D. de 78°,7, qui s'élève de + 0°,0047 par kilogramme de pression, entre 1 et 150^{kg}. Quand on remplace l'eau ordinaire par l'eau lourde dans ce mélange, la T. C. D. s'élève donc de 12°,25 d'après nos observations, alors que l'élévation calculée par extrapolation de la courbe de Hall, Wentzel et Smith est de 11°,8.

Ce système dont la T. C. D. supérieure s'élève par compression, appartient au type de la scission de la ligne critique de dissolution (*scission de*

---

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1822.

(2) *Dissertation Amsterdam*, 1898; *Z. f. ph. Ch.*, 33, 1900, p. 622.

première espèce), suivant la classification indiquée antérieurement à ce sujet par J. Timmermans ([1]).

Système eau + acétonitrile. — Avec l'eau ordinaire une solution contenant 62 pour 100 d'acétonitrile présente une T. C. D. supérieure de — 0°,9 d'après R. Benjamin (Bruxelles, valeur inédite); avec l'eau lourde, une solution à 62,05 pour 100 d'acétonitrile possède une T. C. D. de + 5°1. Pour ce mélange l'élévation de la T. C. D. par substitution de l'eau lourde à l'eau ordinaire est de 6°,5. Ce système se formant à partir des constituants avec diminution de volume, appartient au type du retrait de la ligne critique de dissolution (*retrait simple*).

T. C. D. inférieure. Système eau + triéthylamine. — Avec l'eau ordinaire une solution à 34,0 pour 100 d'amine possède une T. C. D. de 18°,25, qui s'élève de 0°,02 par kilogramme d'après J. P. Kuenen et W. G. Robson ([2]). Avec l'eau lourde une solution à 35,1 pour 100 possède une T. C. D. de 14°,45 qui s'élève de 0°,023 par kilogramme entre 10 et 70^{kg}. Pour ce système, le remplacement de l'eau ordinaire par l'eau lourde, entraîne donc un abaissement de 3°,8 pour la T. C. D. inférieure; la ligne critique de dissolution de ce mélange appartient au type du *retrait critique*.

Le domaine de démixtion est dissimulé, sous la courbe de congélation : ce phénomène se présente lorsque la congélation du mélange se produit à une température plus élevée que la T. C. D. supérieure ; dans ce cas la démixtion ne peut être observée que par surfusion. Exemple : Un mélange d'eau ordinaire avec l'acide butyrique *n* contenant 40,08 pour 100 d'acide, reste homogène par refroidissement jusqu'à la température de congélation commençante qui s'observe à — 3°,0 (Faucon) ([3]) ; mais par surfusion on observe une T. C. D. supérieure à — 3°, 8. Avec l'eau lourde une solution à 39,0 pour 100 d'acide possède une T. C. D. supérieure dans le domaine des équilibres stables à 19°,65. L'élévation de la T. C. D. supérieure est donc ici de 23°,45. Dans les deux cas la T. C. D. supérieure s'abaisse par compression : de 0°,044 par kilo entre 1 et 150^{kg} pour le système contenant l'eau lourde ; il s'agit donc ici également d'un cas typique de *démixtion dissimulée* sous la courbe de congélation du système avec retrait de la ligne critique de dissolution, suivant la classification de J. Timmermans.

Conclusion. — L'ensemble des résultats décrits dans cette Note montre que, par substitution de l'eau lourde à l'eau ordinaire, les phénomènes de

---

([1]) *J. de Ch. ph.*, **20**, 1923, p. 499.
([2]) *Z. f. ph. Ch.*, **38**, 1899, p. 361.
([3]) *Ann. Ch. et Ph.*, 8e série, **19**, 1910, p. 70.

solubilité mutuelle avec des composés organiques ne varient pas de caractère, mais que les T. C. D. supérieures s'élèvent, et que les T. C. D. inférieures s'abaissent au contraire : le domaine de démixtion augmente donc en étendue dans toutes les directions.

MINÉRALOGIE. — *La place de la montmorillonite dans la catégorie des silicates phylliteux.* Note [1] de M. **Jacques de Lapparent.**

Les premières analyses chimiques de montmorillonite ont paru montrer que la silice y était à l'alumine dans le rapport moléculaire de 4 à 1 ainsi qu'il en est pour la pyrophyllite. Le dégagement important d'eau, enregistré d'autre part, incitait à considérer cette espèce minérale comme une pyrophyllite hydrique à la manière dont on considère l'halloysite par rapport à la kaolinite.

Des analyses précises de montmorillonites de divers gisements ont révélé que la silice y est en proportions plus fortes qu'on ne l'imaginait et que de la magnésie s'y trouve toujours en quantité notable, unie à un peu de chaux. L'interprétation des analyses a conduit, en fin de compte, M. Cl. S. Ross à admettre pour formule développée de la montmorillonite :

$$(Mg, Ca)O.Al^2O^3.5SiO^2.5 \text{ à } 8H^2O.$$

L'abaissement de la teneur en silice de certains échantillons, et en particulier de ceux du gisement type de Montmorillon, s'explique par le fait du mélange à la montmorillonite d'une certaine quantité de kaolinite.

D'autre part, des radiogrammes Debye de montmorillonites (exécutés et calculés par M. R. Hocart) mettent en évidence, outre les lignes correspondant aux plans (*gr*o) communs à tous les silicates phylliteux, une ligne à 14 Å environ qui témoigne de l'interespace des plans (001).

Or on sait, depuis les travaux classiques de M. Ch. Mauguin, qu'il y a lieu de distinguer, parmi les silicates phylliteux, deux catégories : l'une, à 10 Å environ, *type mica*, l'autre à 14 Å environ, *type chlorite*. La kaolinite est une phyllite à 7 Å ; mais, en doublant la formule, on la représentera schématiquement comme une phyllite à 14 Å. On constate alors qu'on en tire, par substitution du groupe SiMg à Al^2 suivant la règle des valences, une formule qui rend compte des proportions relatives de magnésie (et

(1) Séance du 16 septembre 1935.

chaux), de silice et d'alumine, dans la montmorillonite :

$$(OH)^8.Al^4.Si^4O^{10} \rightarrow (OH)^8.Al^2SiMg.Si^4O^{10}.$$

La formule ainsi écrite ne met en évidence que quatre molécules d'eau, alors que les analyses chimiques de montmorillonites permettent d'en extraire une quantité au moins égale à cinq. On fait à ce propos les remarques suivantes :

1° En admettant la structure des phyllites suggérée par M. Linus Pauling ([1]) pour le type chlorite à 14 Å, on écrira la seconde formule :

$$(OH)^2.Al^2.Si^4O^{10} + (OH)^6.MgSi.$$

Le premier terme est la formule de la *pyrophyllite*, le second terme est du modèle *brucite* $(OH)^6R^3$. Dans le schéma représentatif de la structure donné par le savant américain, le premier terme, doublé, correspond à une carcasse en forme de corset ceinturé, et le second terme, doublé, à une carcasse d'octaèdres contigus; l'une et l'autre alternant pour former la phyllite à 14 Å. Mais ces carcasses n'alterneront régulièrement que si leurs charges électrostatiques se compensent, comme il en est pour les chlorites; ce qui n'est pas le cas pour les deux radicaux écrits qui sont l'un et l'autre, électriquement neutres. On remarque alors que des places existent dans la carcasse du premier terme et dans la carcasse du second qui ne sont pas occupées : le centre de la couronne des bases des six tétraèdres en Si pour le premier terme, un sur trois des centres des octaèdres pour le second; places où peuvent se situer des ions (OH) pour le premier terme et des ions H pour le second. De telle sorte que la formule de la montmorillonite pourrait s'écrire :

$$(OH)^2.Al^2.Si^4O^{10}.(OH)^2 + (OH)^6.MgSiH^2$$

et comporterait de la sorte un terme négatif et un terme positif, structurellement alternants. Ainsi apparaîtrait-il dans la formule six molécules d'eau.

2° On remarque en outre que les ions (OH) et H surimposés ne jouent leur rôle que lors de la formation de la montmorillonite; celle-ci constituée, ils deviennent une « eau » dans la montmorillonite, et les feuillets de cette dernière seront alors électriquement neutres.

3° D'autre part, il est vraisemblable que les ions Si du terme en $(OH)^6R^3$ ne sont pas situés aux centres d'octaèdres mais qu'ils occupent le centre de tétraèdres qui, dans la double couche compacte faite d'(OH),

([1]) *Proceed. of the Nat. Acad. of Sciences U. S. A.*, 16, 1930, p. 578.

sont naturellement déterminés par trois octaèdres. De la sorte, d'autres vides se trouvent réalisés qui peuvent contribuer encore à augmenter la place réservée à l'eau; l'excès d'eau sur les six molécules ne devant cependant être considéré que comme de l'eau emprisonnée dans l'édifice cristallin et non incorporée à lui.

Si l'on maintient à 400° pendant 24 heures la montmorillonite et que l'on produise un radiogramme Debye à partir de la matière ainsi traitée, on constate que la ligne à 14 Å est remplacée par une ligne à 10 Å. Toutes les autres lignes restent les mêmes, mais il apparaît une nouvelle ligne à 3,17 Å qui, dans la montmorillonite traitée à la température ordinaire d'un laboratoire, était remplacée par une zone diffuse portant sur une largeur de l'ordre de 0,2 Å. Cette zone diffuse qui existe dans les radiogrammes de montmorillonite de tous les gisements peut être attribuée à la présence, dans l'édifice cristallin, d'un matériel amorphe, sans doute l'eau.

Cette eau éliminée, le second terme de la formule est détruit, et le corps réalisé n'est plus représenté que par le premier terme (pyrophyllite) auquel s'adjoint un résidu : O^3SiMg. L'épaisseur du premier terme, mesurée sur la pyrophyllite pure, est de 9,1 Å; le résidu dont Si et Mg, *maintenant à l'état d'atomes*, forment le volume principal, se loge dans les vides de la carcasse en corset où avaient primitivement pris place les ions (OH) surimposés, augmentant de 0,9 Å l'épaisseur du feuillet.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Verbénacées. Les premiers termes du développement de l'albumen chez le* Verbena officinalis *L.* Note [1] de M. **René Souèges**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Dans une Note précédente [2], les détails les plus précis ont été fournis sur le développement de l'embryon. L'albumen, d'après Kanda [3], chez certains *Verbena*, se rattacherait au type des Hélobiales; d'après Schnarf [4], il serait nettement cellulaire, avec une chambre antipodiale donnant un haustorium à deux noyaux hypertrophiés et une chambre micropylaire qui devient le siège de cloisonnements régulièrement orientés transver-

---

(1) Séance du 16 juillet 1935.

(2) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 234.

(3) *Bot. Gazet.*, **69**, 1920, p. 54.

(4) *Œster. bot. Zeitschrift*, **44**, 1925, p. 40.

salement et longitudinalement après chaque division nucléaire. D'autre part, ce dernier savant distingue, pour toutes les Tubiflorales, un premier cas (*Scutellaria*), avec première cloison longitudinale dans les deux chambres, micropylaire et chalazienne, un deuxième cas (*Brunella*), avec cloison tout d'abord longitudinale, et un troisième cas (*Stachys*) avec cloison tout d'abord transversale, dans la chambre micropylaire seulement.

Les figures 20, 21, 22, 23 montrent que la première cloison dans cette chambre peut être, chez le *V. officinalis*, tantôt longitudinale (*fig.* 20 et 21),

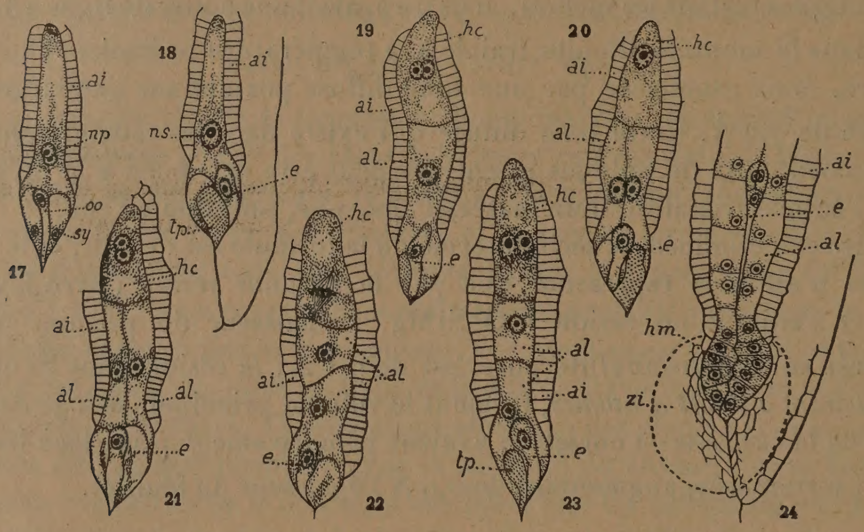


Fig. 17 à 24. — *Verbena officinalis* L. — Les premières divisions de l'albumen et la formation de l'haustorium micropylaire. *ai*, assise interne du tégument ovulaire ou tapis; *sy*, synergides; *np*, noyaux polaires; *ns*, noyau secondaire du sac; *oo*, oospore; *e*, embryon; *tp*, résidus du tube pollinique; *al*, albumen; *hc*, haustorium chalazien; *hm*, cellules haustoriales de la poche micropylaire; *zi*, zone d'influence des sucs digestifs. G. : 210.

tantôt transversale (*fig.* 22 et 23). Les figures 22 et 23 démontrent, en outre, que, par les premières cloisons transversales (voir encore *fig.* 6, p. 41, du travail de Schnarf), l'albumen, dans son ensemble, se trouve divisé en trois étages. L'étage chalazien correspond à la vésicule haustoriale binucléée (*hc*). L'étage médian produit un albumen cellulaire qui se trouve digéré, au cours de la séminogenèse, par l'embryon en voie de croissance, la graine adulte étant exalbuminée, ne comportant, plus exactement, qu'une seule assise protéique d'albumen, comme chez les *Mentha* et la plupart des Labiées. L'étage micropylaire, comprenant tout d'abord, comme l'étage moyen, deux, puis quatre éléments disposés côte à côte, donne, par segmentations transversales de ces quatre éléments, des cellules haustoriales, qui

s'enfoncent dans la poche réservée à l'appareil sexuel (*hm*, *fig.* 24). Elles digèrent le contenu de ce renflement et repoussent l'embryon vers le centre de l'albumen proprement dit; autour d'elles et sur tout le parcours du micropyle une région claire, où se remarquent des éléments aplatis avec parois très amincies, indique la zone d'influence de leurs sucs digestifs. Cette poche micropylaire avait déjà été aperçue en 1858 par Hofmeister [1], qui l'avait comparée à celle de l'*Hebenstreitia dentata*, sans faire connaître néanmoins sa structure véritable ni l'origine de ses parties constitutives.

On voit, en somme, que tous les caractères embryologiques, aussi bien ceux que l'on peut tirer des lois qui président au développement de l'embryon et de l'albumen, que ceux qui résultent des formations haustoriales ou de la persistance dans la graine d'une assise protéique d'albumen, concordent, et contribuent à resserrer les liens déjà très étroits entre Verbénacées et Labiées, deux familles de l'alliance des Labiatiflores, qui ne demeurent ainsi séparées que par le style, terminal ou gynobasique, et par la nature, drupacée ou akénoïde, du fruit.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Réaction biologique différencielle des composés cobalteux et de certains complexes cobaltiques (cobaltiammines).* Note de M. **Jean-Marie Le Goff**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

L'injection hypodermique de 1^{cm^3} d'une solution isotonique d'un sel cobalteux hydrosoluble, produit une vaso-dilatation instantanée des vaisseaux superficiels de la face, des oreilles, de la nuque et du cou, qui dure de 5 à 15 minutes; elle est accompagnée d'une chute de la pression sanguine qui s'étend sur une plus longue durée et de la perception de chaleur assez vive au visage [2]. Ces phénomènes sont moins marqués et paraissent retardés avec les sels à acide organique.

Si l'on injecte, chez l'homme, le même volume d'une solution aqueuse, isotonique, d'un complexe cobaltique ou cobaltiammine, soit environ 3^{cg}, on observe des réactions toutes différentes.

Au bout de 15 ou 20 minutes, le sujet éprouve une légère sensation de chaleur à la figure qui rougit un peu, mais beaucoup moins que dans le cas précédent; il ressent bientôt aux lèvres, un frémissement, des secousses

(1) *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 1, 1858, p. 140.
(2) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 171.

fibrillaires et des secousses cloniques qui s'étendent aux ailes du nez, au sillon naso-génien, aux joues, aux paupières, au front, au cuir chevelu; les gencives semblent se gonfler et s'étirer, la tension de la muqueuse buccale paraît accrue; souvent la salivation augmente. Le sujet éprouve dans la gorge la sensation d'avoir avalé une liqueur forte ou un corps solide qui s'y trouverait arrêté; parfois, il éternue avec force. Ces sensations s'étendent jusqu'aux mains et aux pieds dans lesquels se manifestent les mêmes secousses cloniques, ainsi qu'aux seins, aux cuisses et aux organes génitaux, surtout chez la femme.

De plus fortes doses provoquent des nausées et même des vomissements. Tous ces phénomènes sont très marqués dans l'état de santé et semblent varier, dans leur localisation et leur intensité, dans les maladies où le grand sympathique est plus ou moins intéressé. Les secousses cloniques se reproduisent par accès périodiques de courte durée, pendant 2 et 3 jours, et la volonté est impuissante à les maîtriser; elles sont provoquées par l'action tétanisante de l'azote du cation cobaltique à laquelle s'ajoute peut-être une propriété nouvelle du cobalt trivalent. Les réactifs chimiques habituels ne peuvent pas déceler directement le cobalt et l'ammoniaque des complexes cobaltiques; l'*organisme*, au contraire, possède le pouvoir, non seulement de différencier les composés cobalteux des complexes cobaltiques, mais encore de discerner les deux éléments, azote et cobalt, dissimulés dans les cobaltiammines.

La séance est levée à $15^h 20^m$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 12 août 1935.)

Note de MM. *Jean Calvet*, *Jean-J. Trillat* et *Miloslav Paič*, Sur la recristallisation de l'aluminium pur :

Page 426, dans le titre, *au lieu de* MILOSLAV PAIČ, *lire* MLADEN PAIČ.